

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-148046

(43)Date of publication of application : 06.06.1990

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 63-300863

(71)Applicant : MITA IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1988

(72)Inventor : HIRANO NOBUHIRO
SHIMOYAMA HIROSHI
OTA HIDEKI
WADA TOMOYOSHI

(54) MANUFACTURE OF ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner sharp in particle diameter distribution by dissolving tricalcium phosphate in an aqueous acidic solution, dispersing a monomer and other components to form suspension, and then, executing polymerization reaction in a state of precipitating calcium phosphate.

CONSTITUTION: The hardly soluble inorganic salt of tricalcium phosphate $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ is used as a suspension stabilizer, and first it is dissolved in the aqueous acidic solution, then, the radically polymerizable monomer, a radical polymerization initiator, and a colorant are added and dispersed to suspension by stirring the mixture, and the polymerization reaction is executed with the tricalcium phosphate precipitated, thus permitting the phosphate to be precipitated after the suspension dispersion of the monomer and the like, and accordingly, to uniformly precipitate around the dispersed oil drops, and to prevent the drops from agglomerate with each other and to grow in size, consequently, the drops in fine size to be effectively maintained, and the toner fine in particle diameter and sharp in particle diameter distribution to be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-148046

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)6月6日

G 03 G 9/087
9/08

7144-2H G 03 G 9/08 3 8 4
7144-2H 3 6 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナーの製造方法

⑯ 特 願 昭63-300863

⑰ 出 願 昭63(1988)11月30日

⑱ 発 明 者 平 野 暢 宏 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 下 山 宏 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 太 田 英 樹 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内
⑱ 発 明 者 和 田 知 慶 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社
内
⑲ 出 願 人 三田工業株式会社 大阪府大阪市東区玉造1丁目2番28号
⑲ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男 外1名

⑳ 発 明 の 要 約

1. 発明の名称

電子写真用トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) リン酸三カルシウムを酸水溶液中に溶解せしめ、次いでこの水溶液中にラジカル重合性単量体、ラジカル重合開始剤及び着色剤を攪拌下に懸濁分散させた後、水酸化アルカリを添加して微粒サイズの油滴を形成させた状態で重合を行なうことを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

(2) ラジカル重合性単量体、ラジカル重合開始剤及び着色剤を添加するに先立って、予じめ界面活性剤を水溶液中に添加混合しておく請求項1記載の製造方法。

(3) 微粒サイズの油滴の形成をpHが7乃至8の条件で行なう請求項1又は2記載の製造方法。

(4) 反応系のpHが11以上となる条件で重合を行なう請求項1又は2記載の製造方法。

(5) 反応系のpHが7乃至8のとなる条件で重合を行なう請求項1又は2記載の製造方法。

(6) 微粒サイズの油滴の形成を、pHが11以上の条件で行われる請求項1又は2記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真に用いる現像用トナーの製造法に関するもので、より詳細には、定着用樹脂の重合工程中で、着色剤を含有し、粒径がトナーに適した範囲内にあると共に、粒度分布が均質なトナーを一挙に製造する方法に関する。

(従来技術及びその問題点)

電子写真法の分野では、静電像を可視像化する目的でトナーを使用している。このトナー粒子は、樹脂媒質中に着色剤、要すれば電荷制御剤等の他の配合剤を配合して成る組成物を一定の粒度範囲、例えば1乃至30 μ mの粒径範囲としたものから成っており、樹脂媒質としては所望の検電性と結着性とを備えた樹脂、例えばスチレン系樹脂等が使用され、着色剤としてはカーボンブラックや他の有機系又は無機系の着色顔料が使用され

る。

この様なトナーの製造法として、トナー用の樹脂の重合工程でトナーを直接製造する方法が知られている。

即ち、この製造方法は一般的に言って、水不溶性単量体に、これに可溶性重合開始剤を溶解させ更に着色剤等の添加剤を加えて、この組成物を適当な分散剤、例えば水溶性高分子、無機粉末、界面活性剤等を配合した水溶液中に高速剪断攪拌により懸濁させ、これを重合することによって着色重合体粒子を製造することからなっている。

しかしながら、この懸濁重合法では、単量体組成物の水中への懸濁状態によって最終トナーの粒子サイズが決定され、粒子の大きさの分布が単量体組成物の水中への投入や攪拌状況により、非常にブロードであり、単一粒径のものを得ることが困難である。また、一般にこの懸濁重合法では、数十 μm から数百 μm 程度の粗大な粒子しか生成せず、現像剤のトナーとして有用な1乃至30 μm の粒度のものを得ることが困難である。勿

論、分散剤の配合量を多くして、生成トナーの粒子サイズを微細化することは可能であるが、この場合には分散剤がトナー中に含有されて、湿度に敏感になり易い等、電子写真学的特性の劣化を招き易い。これを防止するためには、格別の後処理操作が必要で工程数が多く実面的でなくなる。

特に懸濁重合法によるトナーにおいて問題となる点は、粒度の不均一さ、特に一定の比率で微細粒子の混入を避け難いことであり、このような微細粒子は着色剤等のトナー添加物が含有されないポリマー単独からなる粒子で、トナー粒子とは特性が異なるため、たとえ少量混入しても、現像に際してトナー飛散やかぶり発生の原因となり、またトナー流動性の低下を招きやすいことである。また、仮にこれら微細粒子を除去できたとしても、得られるトナー粒子は初期の配合組成とは大きく異なることとなり、所望の特性が得られなばかりか、収率の低下のためにコスト高になってしまう。

(問題点を解決するための手段)

3

本発明は、分散安定剤として難溶性無機塩であるリン酸三カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)を使用し、これを予じめ酸水溶液中に溶解させておき、これを析出させた状態で重合反応を行なうことにより、重合工程中での着色樹脂の粒度の制御が、トナーに適当な1乃至30 μm の範囲に安定に行われ、しかも粒度分布も均斉に保持され、微細粒子の混入が防止されるという新規知見に基づくものである。

本発明によれば、リン酸三カルシウムを酸水溶液中に溶解せしめ、次いでこの水溶液中にラジカル重合性単量体、ラジカル重合開始剤及び着色剤を攪拌下に懸濁分散させた後、水酸化アルカリを添加して微粒サイズの油滴を形成させた状態で重合を行なうことを特徴とする電子写真用トナーの製造方法が提供される。

(作用)

懸濁重合法においては、懸濁分散安定剤により単量体を水中に分散懸濁させ、単量体中に溶解させたラジカル重合開始剤の存在下に重合が行われ

4

る。

この懸濁分散安定剤として、リン酸カルシウム等の難溶性無機粉末を用いることは従来公知に属する。

然しながら、この様な難溶性無機粉末は、懸濁安定性について十分満足し得るものではなく、生成する樹脂粒子は粒径が粗大で、しかも粒度分布が非常にブロードなものとなり易い。

一方、界面活性剤は、懸濁安定性には優れているものの、単量体の一部を乳化させる傾向を避けられず、懸濁重合粒子中に粒径の微細な乳化重合粒子が混入するのを免れない。

本発明では、懸濁分散安定剤として、難溶性無機塩であるリン酸カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)を使用するものであるが、このリン酸カルシウムを予じめ酸水溶液中に溶解させておき、これに単量体等の成分を添加して懸濁分散させた後に、前記リン酸カルシウムを析出させた状態で重合反応を行なう点に顕著な特徴がある。

即ち、単にリン酸カルシウムを単量体等の成分

5

6

とともに混合し、懸濁分散させて重合を行なう場合には、懸濁分散粒子自体が粗大であるため、前述した通り、生成する樹脂粒子は粒径が粗大で且つ粒度分布が非常にブロードなものとなる。

而して本発明によれば、予じめリン酸三カルシウムが溶解しており、単量体等の成分を懸濁分散させた後に該リン酸三カルシウムを析出させるため、分散油滴の周囲に析出したリン酸三カルシウムが一様に分布し、これら油滴相互の凝集粗大化が有効に防止されて微粒サイズの油滴が有効に保持される結果として、粒径が微細で且つ粒度分布もシャープなトナーが得られる。

(発明の好適態様)

使用原料

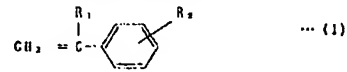
(a) ラジカル重合性単量体:

本発明において用いるラジカル重合性単量体は、生成重合体がトナーに要求される定着性と検電性とを有するものであり、エチレン系不飽和結合を有する単量体の1種又は2種以上の組み合わせ

が使用される。

このような単量体の適当な例は、モノビニル芳香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、ジオレフィン系単量体、モノオレフィン系単量体等である。

モノビニル芳香族単量体としては、



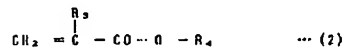
式中、 R_1 は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子であり、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、ビニル基或いはカルボキシル基である。

のモノビニル芳香族炭化水素、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、 o -、 m -、 p -クロロスチレン、 p -エチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、ジビニルベンゼンの単独又は2種以上の組合

7

合せを挙げることができ、更に前述した他の単量体としては以下のものが次々挙げられる。

式



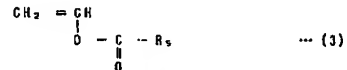
式中、 R_3 は水素原子又は低級アルキル基、 R_4 は水素原子、炭素数1-2迄の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、ビニルエステル基又はアミノアルキル基である。

のアクリル系単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル、 γ -ヒドロキシアクリル酸プロピル、 δ -ヒドロキシアクリル酸ブチル、 β -ヒドロキシメタクリル酸エチル、 γ -アミノアクリル酸プロピル、 γ -N-N-ジエチルアミノアクリル酸プロピル、エチレングリコール

8

ジメタクリル酸エステル、テトラエチレングリコールジメタクリル酸エステル等。

式



式中、 R_5 は水素原子又は低級アルキル基である。

のビニルエステル、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等。

式、



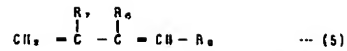
式中、 R_6 は炭素数1-2迄の1価炭化水素基である。

のビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等。

式、

9

10



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 の各々は水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子である、
のジオレフィン類、特にブタジエン、イソブレン、クロロブレン等。

式、



式中、 R_{10} 、 R_{11} の各々は水素原子又は低級アルキル基である、
のモノオレフィン類、特にエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1等。

(b) ラジカル重合開始剤：

本発明において用いるラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、ト-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-ト-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過

酸化ラウロイル等の過酸化物など、単量体に可溶なものが使用される。

(c) 着色剤：

着色顔料の適当な例は次の通りである。

黒色顔料

カーボンブラック、アセチレンブラック、ランブブラック、アニリンブラック。

黄色顔料

黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエロー S、ハンザーイエロー G、ハンザーイエロー 10 G、ベンジジンイエロー G、ベンジジンイエロー GR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエロー NC G、タートラジンレーキ。

橙色顔料

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジ G TR、ピラゾロオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジ RK、ベンジジンオレンジ G、インダンスレンブ

1 1

リリアントオレンジ G K。

赤色顔料

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、パーマネントレッド 4 R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッド D、ブリリアントカーミン 6 B、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン 3 B。

紫色顔料

マンガン紫、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ。

青色顔料

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルー BC。

緑色顔料

クロムグリーン、酸化クロム、ビグメントグ

1 2

ーン B、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエローグリーン G。

白色顔料

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、酸化亜鉛。

体質顔料

バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト。

磁性材料顔料としては、従来例えば四三酸化鉄 (Fe_3O_4)、三二酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、酸化鉄亜鉛 (ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム ($\text{Y}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$)、酸化カドミウム (CdFe_2O_4)、酸化鉄ガドリウム ($\text{Gd}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12}$)、酸化鉄銅 (CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛 ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄ネオジウム (NdFe_2O_7)、酸化鉄バリウム ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄マグネシウム (MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン (MnFe_2O_4)、酸化鉄ランタン (LaFe_2O_7)、鉄粉 (Fe)、コバルト粉 (Co)、ニッケル粉 (Ni) 等が知られているが、本発明においてもこれら公知の磁性材料の微粉末の任

1 3

1 4

意のものを用いることができる。

(d) その他の配合剤

本発明においては、上述した着色剤以外に、トナーに含有されることが望ましい添加剤成分を、(a) 及び (b) のラジカル重合性単量体及び重合開始剤成分とともに使用することができる。

例えば、二成分系顔料としての用途には、それ自体公知の荷電制御剤、例えばニグロシンベース (C15045) オイルブラック (C126150)、スピロンブラック等の油性染料や、ナフテン酸金属塩、脂肪金属石鹼、樹脂酸石鹼等を、配合することができ、またトナーにオフセット防止効果を付加するために、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、各種ワックス、シリコン油等の離型剤を含有させることができる。

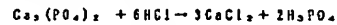
リン酸カルシウム溶解行程

本発明の製造方法においては、まずリン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) を、酸水溶液中に添加混合し、このリン酸三カルシウムを溶解せしめる。

用いる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸

を使用し得るが、特に塩酸が好適である。

塩酸を用いた場合を例にとると、この時の反応式は次式で表わされる。



用いるリン酸カルシウムは無機粉末であるが、本発明においてはこれを酸水溶液に溶解させて使用するため、その粒径等に格別の制限は無い。

懸濁分散行程

リン酸三カルシウムが溶解した溶液中に、ラジカル重合性単量体、ラジカル重合開始剤及び着色剤を攪拌下に懸濁分散せしめる。

またこのリン酸三カルシウムの溶解は、予じめ該リン酸三カルシウムを水中に分散させておき、この分散液中に酸乃至酸水溶液を添加することによって行なってもよい。

このリン酸三カルシウムは、通常、ラジカル重合性単量体、ラジカル重合開始剤及び着色剤の合計量 100 重量部当たり 1 乃至 20 重量部、特に 5 乃至 10 重量部の割合で使用するのが望ましい。

1 5

更に、前記鉱酸は、用いるリン酸三カルシウムの全てが溶解し得る様な量で使用されるものであるが、一般にリン酸三カルシウムに対した重量比で 1 : 0.1 乃至 1 : 50、特に 1 : 1 乃至 1 : 10 の量で使用される。

この場合、必要により荷電制御剤等のその他の配合剤を併せて添加混合してもよい。

この状態で分散相は油相として形成される。

単量体の仕込み量は、リン酸三カルシウムが溶解している酸水溶液 100 重量部当たり 5 乃至 200 重量部、特に 10 乃至 100 重量部とするのがよい。

ラジカル開始剤の配合量は、所謂触媒量でよく、一般に仕込み単量体当り 0.1 乃至 10 重量% の量で用いるのがよい。

着色剤はトナー樹脂中に含有される量で配合すればよく、一般に単量体仕込み量当り 1 乃至 30 重量%、特に 3 乃至 20 重量% の範囲が適当である。また、磁性材料を顔料に用いる場合には一般に単量体仕込み量当り 5 乃至 300 重量%、特に

1 7

1 6

10 乃至 250 重量% が適当である。

また本発明においては、上述したラジカル重合性単量体等の成分を添加混合するに先立って、予じめ界面活性剤を酸水溶液中に配合しておくことが好ましい。この界面活性剤は、後述する油滴形成行程において分散安定剤として作用する。

この様な界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤が有利に使用されるが、その適当な例は次の通りである。

オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カリ石ケンなどの脂肪酸塩類；ラウリル硫酸ナトリウム、セチル硫酸ナトリウムなどの高級アルコール硫酸エステル塩類；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリルスルホン酸塩類；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩等；ナフタリンスルホン酸塩類の誘導体；ジアルキルスルホコハク酸塩類；ジアルキルリン酸塩類；ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類；ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ト

1 8

リエタノールアミン類；ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩類等。

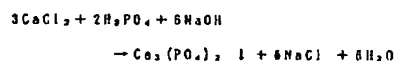
この界面活性剤の使用量は少量でよく、例えば水100重量部あたり0.5重量部以下、好ましくは0.1重量部以下の範囲で使用される。

油滴形成行程

本発明においては、次いで攪拌下にLiOH, KOH, NaOH等の水酸化アルカリを添加する。

これによってリン酸三カルシウムが析出し、非常に微粒な懸濁油滴が形成される。

この時のリン酸三カルシウムの析出反応は、例えば次式で表わされる。



この場合、反応系のpHが7乃至8の範囲となる様に水酸化アルカリの添加量を調整すると、界面活性剤の使用量を低減させた場合にも、体積平均粒径が10μm以下の小粒径のトナーを得ることができる。

また反応系のpHが11以上となる様に水酸化ア

ルカリの添加量を調整すると、得られるトナーは粒度分布が極めてシャープな、即ち粒径が均一なものとなる。

重合行程

上述した微粒懸濁油滴が形成された状態でラジカル重合反応を行なう。

重合温度及び時間は、公知のそれとよく、一般に40乃至100℃の温度で1乃至50時間の重合で十分である。尚、反応系の攪拌は、全体として均質な反応が生ずるような緩和な攪拌でよく、また酸素による重合抑制を防止するために、反応系を窒素等の不活性ガスで置換して重合を行ってもよい。

この際、重合反応をpHが7乃至8の条件下で行なうと、反応効率が向上し、未反応の残留モノマーの量を低減させ得るという利点が達成される。

またpHが11以上の条件下で重合反応を行なうと、例えば粒径が1μm以下の乳化重合粒子の生成が抑制されるという利点が達成される。

19

このpHの調整は、例えば前述した水酸化アルカリを更に添加する等の手段によって容易に行ない得る。

反応後の重合生成物は前述した粒度範囲の粒状物の形で得られるので、生成粒子を濾過し、必要により水等で洗浄し、乾燥して、トナー用着色粒子とする。

このトナー用着色粒子には、必要により、カーボンブラック、疎水性シリカ等をまぶして最終トナーとする。

(発明の効果)

本発明によれば、粒径が1乃至30μm、特に10μm以下の粒度範囲内にあり、且つシャープな粒度分布を有するトナーが懸濁重合法により得られる。

特にこのトナーは、粒径が微細な乳化重合粒子を實質上含んでいない。

従って本発明方法で得られたトナーは、流動性に優れているとともに、トナー飛散やかぶりの発生がないという顕著な利点を有する。

20

実施例1

水相 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 7重量部を蒸留水670重量部に投入し、攪拌スターラで分散させながら、更にHCl 23重量部を加え十分に溶解させた後、NaDBS 0.2%溶液17重量部を加えた。

油相

スチレン	82重量部
2-エチルヘキシルメタクリレート	18 "
グラフト化カーボンブラック	5 "
スピロブラックTRH	1 "
ジビニルベンゼン	0.2 "
ジエチレングリコールジメタクリレート	1.5 "
AIBN	0.37 "
ADVN	2.5 "

上記油相を水相に添加し、特殊機化製ホモミキサーにより、11000rpmで3分間攪拌させて十分に油相の分散を行った後、同様に攪拌を継続させて4N-NaOHを55重量部添加して水相のpHを9に調整して Ca_3PO_4 を析出させ、更に20分間の攪拌を施して平均粒径10.4μmの懸濁油滴を得た。

21

22

この懸濁液を N_2 気流下 80°C で 12hr 重合を行って重合物を得た。

沈殿物と、上澄み液に分離し、この沈殿物を希酸処理、水洗した後に乾燥してトナーを得た。上澄み液はほぼ透明であった。

この得られたトナーの粒度をコールターカウンターによって測定したところ、体積平均粒子径 D_{50} が $10.4\mu\text{m}$ で、 D_{25}/D_{75} の比が 1.5 のシャープな粒度分布を示した。また、得られたトナーの残留モノマー成分は 0.73% であった。

次に、上記トナーを用いて電子写真複写機 DC-111C 三田工業社製、商品名によって画像形成したところ、ベタ部濃度、解像度も良好な鮮明画像が得られた。

実施例 2

実施例 1 において NaDBS 0.2% 溶液 5 重量部、 $4\text{N}-\text{NaOH}$ を 60 重量部に添加量を変更して、水相の pH を 7 に調整した後、同様にして 9800rpm で 20 分間の攪拌を行なって平均粒径が $9.8\mu\text{m}$ の懸濁油滴を得た。

2 3

1100rpm \times 20min で懸濁油滴を形成させ、重合時に HCl 2 重量部添加することで pH 7 に調整後 N_2 気流下 80°C で重合を行なったところ、7 時間の短時間で重合を完結することができた。

得られた重合物を沈殿物と上澄み液に分離してこの沈殿物を希酸処理、水洗した後に乾燥してトナーを得た。上澄み液はほぼ透明であった。

更に、実施例 1 と同様にして粒度分布の測定、画像形成を行なったところ、体積平均粒径 (D_{50}) が $10.3\mu\text{m}$ で D_{25}/D_{75} が 1.50 のシャープな粒度分布を示し、トナーの残留モノマー成分は 0.70% であった。得られる画像はベタ部濃度、解像度も満足できる良好な画像であった。

実施例 4

実施例 1 において、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 析出時に $4\text{N}-\text{NaOH}$ 3 重量部を用いて pH を 1.4 にして、11000rpm で 20 分間攪拌させたところ、平均粒子径が $11.2\mu\text{m}$ で D_{25}/D_{75} が 1.33 の極めてシャープな粒度分布を示す油滴が得られた。この懸濁液に HCl 5 重量部を添加して、pH を 9 に調整した後

2 5

次に、この懸濁液に更に $4\text{N}-\text{NaOH}$ 5 重量部を投入して、水相の pH を 9 に調整後 N_2 気流下 80°C で 12hr 重合を行って重合物を得た。重合物を沈殿物と上澄み液に分離し、この沈殿物を希酸処理、水洗した後に乾燥してトナーを得た。尚、上澄み液はほぼ透明であった。

更に、得られたトナーの粒度をコールターカウンターによって測定したところ体積平均粒径 (D_{50}) が $9.7\mu\text{m}$ で、 D_{25}/D_{75} の比が 1.5 のシャープな粒度分布を示した。また得られたトナーの残留モノマー成分は 0.71% であった。

実施例 1 に比べて、著しく界面活性剤の量を低減してシャープな粒度分布のトナーが得られることが確認できた。

次に、上記トナーを用いて電子写真複写機 DC-111C (三田工業社製) によって画像形成したところ、ベタ部、解像度ともに良好な鮮明画像が得られた。

実施例 3

実施例 1 と同様にして水相の pH を 9 にして

2 4

に、 N_2 気流下 80°C で 12 時間重合してトナーを得た。

得られた重合物を沈殿物と上澄み液に分離して、この沈殿物を希酸処理、水洗した後に乾燥してトナーを得た。上澄み液はほぼ透明であった。

更に、実施例 1 と同様にして粒度分布の測定、画像形成を行なったところ、体積平均粒径 (D_{50}) が $11.1\mu\text{m}$ で D_{25}/D_{75} が 1.33 の極めてシャープな粒度分布を示しトナーの残留モノマー成分は 0.71% であった。得られる画像はベタ部濃度、解像度とも満足できる良好な画像であった。

(実施例 5)

実施例 1 と同様にして pH を 9 にして懸濁油滴を形成して、重合時に更に $4\text{N}-\text{NaOH}$ 18 重量部を添加して、pH 1.4 に調整した後は、 N_2 気流下 80°C で 12hr 重合を行なった。

得られた重合物を沈殿物と上澄み液に分離し、沈殿物を希酸処理、水洗した後に乾燥してトナーとした。

この際、上澄み液は透明で副生粒子の生成はほ

2 6

とんどみられなかった。また、希酸処理、水洗の操作も簡便化された。

更に、実施例 1 と同様にして粒度分布の測定、画像形成を行ったところ、体積平均粒径 (D_{50}) が $10.3 \mu\text{m}$ で D_{10}/D_{90} の比が 1.51 のシャープな粒度分布を示し、トナー中の残留モノマー成分は 0.73% であった。また同様にして得られた画像はベータ部濃度、解像度とも良好で鮮明な画像が得られた。

(比較例 1)

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 7 重量部を蒸留水 870 重量部に投入し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の溶解・析出操作を行なうことなく攪拌スターラで分散させながら NaDBS 0.2% 溶液を 40 重量部添加した。

そして、実施例 1 と同様の油相を添加し、1100 rpm で 25 分間攪拌して平均粒径が $10.3 \mu\text{m}$ の懸濁油滴を得た。

この懸濁液を N₂ 気流下 80℃ で 12 hr 重合を行って重合物を得た。重合物を沈殿物と上澄み液に分離し、この沈殿物を希酸処理、水洗した後に

乾燥してトナーを得た。

上澄み液には副生粒子が多く発生して白濁していた。トナーの平均粒径と粒度分布を測定したところ平均粒径 (D_{50}) が $10.1 \mu\text{m}$ であったが、 D_{10} と D_{90} の比が 3.32 で非常にブロードなものであった。得られる複写画像は、濃度は満足できるものであったが、解像度に乏しく文字・細部は画像つぶれや画像カスレが発生した。

次に、実施例により得られたトナーと比較例により得られたトナーを用いて、トナー 100 重量部に対して疎水性シリカ 0.2 重量部を添加混合してトナー組成物とし、平均粒径が $90 \mu\text{m}$ のフェライトキャリアとトナー濃度 4.0% に調整して現像剤とした。

そして電子写真複写機 DC-111C (三田工業社製商品名) を用いて常温・常湿下 (20°、60%)、高温高湿下 (35°、85%) の環境下で耐刷試験を行なった。得られた結果を表-1 にまとめる。

尚、実施例及び比較例中の D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90}

27

は、粒子を小さい方から積算したときに、全粒子に対する体積又は重量百分率が、それぞれ 25%、50% 及び 75% になるときの粒子径を表わす。

28

表-1

	実施例 1		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4		比較例 5		比較例 6	
	ベータ部濃度	解像度 (mm/本)	ベータ部濃度	解像度 (mm/本)	ベータ部濃度	解像度 (mm/本)	ベータ部濃度	解像度 (mm/本)	ベータ部濃度	解像度 (mm/本)	ベータ部濃度	解像度 (mm/本)	ベータ部濃度	解像度 (mm/本)
初期	1.336	4.5	1.336	4.5	1.336	4.5	1.336	4.5	1.336	4.5	1.336	4.5	1.336	4.5
4 度	1.336	4.5	1.336	4.5	1.336	4.5	1.336	4.5	1.336	4.5	1.336	4.5	1.336	4.5
耐刷性	20℃ 60%	3 万	20℃ 60%	3 万	20℃ 60%	3 万	20℃ 60%	3 万	20℃ 60%	3 万	20℃ 60%	3 万	20℃ 60%	3 万
性	35℃ 85%	2.5	35℃ 85%	2.5	35℃ 85%	2.5	35℃ 85%	2.5	35℃ 85%	2.5	35℃ 85%	2.5	35℃ 85%	2.5
枚														

*耐刷性は、

ベータ部濃度が 1.2 以上、カブリ濃度が 0.008 以下、解像度が 3.2 本以上を維持して画像形成できる可能枚数を表わす。

29

30

表-1により明らかなように、実施例により得られたトナーは、高濃度でかぶりがなく、しかも解像度に優れる鮮明画像が得られることがわかる。また、耐久性も著しく向上することがわかる。

実施例において実施例4のトナーは、極めてシャープな粒度分布を有することから、解像度が特に向上していることがわかる。また、耐刷試験では、特に実施例5のトナーが副生粒子の混入が極めて少ないために耐刷性が良好であることがわかる。

特許出願人 三 田 工 業 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 鈴 木 郁 男

代 理 人 弁 理 士 庄 子 幸 男



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-022354

(43)Date of publication of application : 30.01.1986

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
 C09C 3/10
 // C08F 2/18
 C08F 2/44

(21)Application number : 59-142423

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 11.07.1984

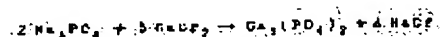
(72)Inventor : HANEZAWA HITOSHI
 TAKASHIMA KISHICHIRO
 ENOMOTO SHIZUO

(54) PRODUCTION OF TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain easily a toner for developing an electrostatic charge image having a small grain size and low internal moisture content by dispersing a toner compsn. into an aq. soln. contg. finely granular calcium triphosphate and common salt and subjecting the same to suspension polymn.

CONSTITUTION: An alkali metallic salt of phosphoric acid (e.g., sodium phosphate) is dissolved in 60W120-times water and thereafter calcium chloride is added to the soln. to effect the reaction expressed by the formula, thereby forming the calcium triphosphate and common salt having about $\leq 0.35\mu\text{m}$ particle size, a large surface area and excellent dispersion stability. The toner compsn. consisting of a polymerizable monomer (e.g.; styrene), coloring agent (e.g.; carbon black), polymn. initiator (e.g.; benzoyl peroxide) and necessary additives such as charge adjusting agent is dispersed into the soln. and is subjected to the suspension polymn., by which the intended toner for developing the electrostatic charge image is obtd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-22354

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)1月30日
G 03 G 9/08 7381-2H
C 09 C 3/10 7102-4J
// C 08 F 2/18 7102-4J
2/44 7102-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナーの製造法

⑯ 特 願 昭59-142423

⑰ 出 願 昭59(1984)7月11日

⑱ 発 明 者 羽 沢 均 川崎市川崎区千鳥町2-3 昭和電工株式会社川崎工場内
⑲ 発 明 者 高 島 喜七郎 川崎市川崎区千鳥町2-3 昭和電工株式会社川崎工場内
⑲ 発 明 者 榎 本 鎮 男 川崎市川崎区千鳥町2-3 昭和電工株式会社川崎工場内
⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
㉑ 代 理 人 弁理士 佐藤 良博

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用トナーの製造法

2. 特許請求の範囲

リン酸アルカリ金属塩(以下、単に塩という)に対して40~120倍の水が存在するトナー製造系で第三リン酸カルシウムと食塩を生成させ、該系に、トナー組成物を分散させ、懸濁重合を行うことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は静電荷像現像用トナーの製造法に関する。

電子写真等において静電荷像を現像するためのトナーについては、従来のいわゆる粉砕法に代つて、懸濁重合法によるトナーの製法が各種提案されてきている。

懸濁重合法は、一般に、重合性単体中に着色剤等を含有せしめて成るトナー組成物を、懸濁重合により重合せしめる方法であり、トナー

組成物の安定分散状態を得るために通常分散媒中に分散剤が含有せしめられる。

この分散剤(分散安定剤)には、一般に、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性高分子物質や硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの難水溶性無機物質微粉末が使用される。

しかしながら、これら分散剤にあつては、その除去が一般に困難で、特に、前者にあつては水溶液が粘稠であるため、その除去が困難で、トナー表面に残存し、摩擦帯電特性等を阻害し、画質を極めて悪化させるという欠点がある。

本発明は、分散剤の粒子径が小さく表面積が大なので分散安定維持効果に優れ、分散剤の使用量を減少し、酸処理量及び洗浄水の量を減少させ、又少量の希酸による処理により分散剤を容易に系外に除去することができ、それ故トナー組成物中のカーボンブラック等の着色剤等を当該処理により犯すことがなく、かつ、トナー内の細孔から水分を除去することができるので、粒径が小さく又内部水分含有量の小さい静電荷

像現像用トナーを得ることができる当該トナーの製造法を提供することを目的として、鋭意検討した結果、完成したものである。

本発明は塩に対して60～120倍の水が存在するトナー製造系で第三リン酸カルシウムと副生成物に食塩を生成させ、該系に、トナー組成物を分散させ、懸濁重合を行うことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造法に係るものである。

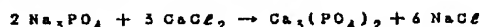
懸濁重合法によるトナーの製法において、本発明の如き第三リン酸カルシウムを分散剤として使用することは充分考えられ、特開昭56-130762号公報には第三リン酸ナトリウムと塩化カルシウムの付加生成物を分散剤として用いることが記載されている。

しかしながら、このような第三リン酸カルシウム(以下T C Pという)を分散剤として用いる場合、その粒径が問題であり、この粒径が異なればその表面積も異なり、その粒径如何により、希酸処理の際の処理量も異なり、それに伴

(3)

く等の着色剤や染料等の電荷調整剤がこのHClに犯され、トナーから溶出することが明らかであり、又過剰量のHClの添加それに続くH₂O洗浄等に起因してコスト高にも通することになる。

本発明はかかる観点から、T C Pを生成する際の水の量を、T C P生成原料である塩に対して60～120倍(重量で、以下同じ)を使用することを特長とするものである。この塩の例としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムが挙げられるが、リン酸ナトリウムであることが好ましい。これにより、粒径が0.35μm以下好ましくは0.2μm以下特に0.1μm以下の表面積大なる分散安定効果の良いT C Pが、例えば、次式に従い得ることができる。



上記水の量について、前記塩に対して60倍量以下とした場合、反応が瞬間的に起こり、T C Pがフロキレートを起こし、そのT C P粒子径が0.5～3μmと前記所望の特に粒径0.1μm以下のものが得られず、又、必要とされる

(5)

ないトナーの特性へも影響を与え、又、T C Pの絶対量の大小等も決定されてくる。

一般に、トナー粒径は通常5～20μmであることが要求されるため、一般のT C Pを分散剤として用いる場合、安定な分散状態を維持するためには少なくともトナー生成量100gに対し10～20gは必要であり、その10～20gを最終的に完全に系外に除去するためには過剰量のHClが必要であり、少なくとも2倍量が必要とされる。

従来市販されているT C Pの粒子径は小さいもので0.35μm程度であり、これからみると膨大なHClを必要とすることになり、又、前記した公開公報には第三リン酸ナトリウムと塩化カルシウムとの付加生成物を分散剤として用いることが記載されていても、通常の方法により作られたT C Pにあつては粒子径も大となり、同様に過剰量のHClが必要となる。

そして、上記のような過剰量のHClを使用するときには、トナー組成物中のカーボンブラッ

(4)

トナー粒径のものも得られず、分散安定性を欠如することになり、一方120倍以上とした場合、T C Pの粒径は所望のものとなつても、その絶対量が不足し、得られたトナー粒径が大き過ぎたり、分散が不安定となり、トナーが凝集するという結果をもたらす。

上記反応の温度は限定的ではなく、通常常温～50℃で行われる。

T C Pを生成する反応は、上記の如く、塩例えばNa₃PO₄(以下、Na₃PO₄を例として説明する)と塩化カルシウムとの生成反応であり、例えばリン酸三ナトリウム12水塩と塩化カルシウム2水塩との反応であり、食塩(NaCl)を副生する。

通常のT C PはNaClを除去し、精製したものであるが、本発明はこのNaClをそのまま存在せしめ使用することを特長とする。

即ち、本発明において、副生NaClはトナー製造上様々な利点を有し、本発明の有意性を付加するものである。

(6)

例えば、トナー組成物の重合性単量体(モノマー)として、スチレン、パラメチルスチレンあるいはトナーに軟化性をもたらすアクリル酸、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸メチルなどが使用されるが、これらは比較的水溶性があり、そのためトナー製造時、分散系に悪影響を与えたり、又理論量以上にこれらのモノマーを添加する必要が生ずる等コスト面から言つても悪影響を与える。又、懸濁重合法によるトナーは水系のトナーであるため、トナーの細孔内に水を有しそのため帯電量の低下というこれまた悪影響をもたらす。

本発明のNaClの存在は、その塩析効果と、トナー内の細孔から水分を除去する働きがあり、懸濁重合法によるトナーの製造において好結果をもたらすことができた。

上記反応において、界面活性剤を添加してもよく、この場合界面活性剤としてアニオン性界面活性剤を使用することにより、所望粒径のTGPの生成を容易にし、かつTGPの分散効

果を促進することができる。

アニオン性界面活性剤の具体例としては、トデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等がある。

又、本発明の方法の特長は第三リン酸カルシウムと食塩との生成をトナー製造系で行なうことにある。

次に、本発明の方法の好ましい実施態様を示す。

本発明の方法は、水の適当量の存在下でリン酸三ナトリウムと塩化カルシウムとの反応により生成した粒径0.1 μ m以下の微粒子状のTGP及びNaClをそのまま使用し、トナー組成物を分散させ、懸濁重合を行うことにあり、これにより、粒径の小さい、内部水分の少ないトナーを得ることができる。前記TGPとNaClの生成、トナー組成物の分散、懸濁重合を一連の操作により実施する。即ち、適量の水の中にTGPの原料である Na_3PO_4 と CaCl_2 とを入れ、該水系に、トナー組成物を入れ、攪拌してトナー油滴を作り、懸濁重合を行う。

(7)

(8)

トナー組成物は例えば、着色剤と重合性単量体と電荷調整剤と重合開始剤とその他の添加剤とから成る。

着色剤の具体例にはカーボンブラックがある。

重合性単量体の例としては、次のものが挙げられ、これらを単独あるいは共重合の組合せて用いることができる。

スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-tertブチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*o*-クロルスチレン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデ

シル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系モノマー；エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル。

電荷調整の目的で使用される電荷調整剤には当分野で電荷調整剤と呼ばれている染料を用いることができ、目的に応じて④極性あるいは⑤極性用の染料を使い分けることができる。

重合開始剤(ラジカル開始剤)としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアシルパーオキサイドのようなパーオキサイド系開始剤や2,2'-アゾビスイソプロパロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)のようなアゾビス系開始剤が用いられる。

その他の添加剤として、例えば離型剤として知られている低分子量オレフィン重合体や磁性着色剤などを用いることができる。

以上、本発明によれば、TGPの粒径が0.35

(9)

(10)

μm 以下好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下特に $0.1 \mu\text{m}$ 以下と小さく、従つて表面積が大である。それ故、この TGP の使用により分散安定維持に大いに寄与することができる。

周知の様に分散安定維持に大きく影響するのは TGP の表面積であり、粒径の 2 乗に比例して安定性を増す。

又 TGP の表面積が大なので、TGP の絶対量を減少させ、それに伴つて HCl の減量、 H_2O 洗浄の低減を果たすことができた。

本発明によれば NaCl を TGP と共に併存させておくので、モノマーとして水溶性のものを使用しても、この NaCl の塩析効果により、トナー製造時分散系に悪影響を与えたりすることがない。又この NaCl の存在により、トナー内の細孔から水分を除去するので、トナーの細孔に水を有し、そのため帯電量を低下させるという悪影響を少なくすることができる。

又、本発明によればトナー粒径が $1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ のトナーが得られる。

02

分散させ、安定な油滴を作つた。その後、普通の攪拌翼のある 500 ml オートクレーブにて、反応温度 70°C 、反応時間 6 時間にて反応を完了させた。

次に、これに HCl を加え TGP を水溶性の塩化カルシウムに代え、系外に排出した。得られたトナー粒径は $0.53 \mu\text{m}$ であつた。又トナー内部水分は 0.01% 以下であつた。

尚、本発明における TGP の粒度測定のためトナー組成物を入れない系つまり純粋に本発明の TGP を以下の条件下で合成した。

200 ml のビーカーに水 100 ml を加え、攪拌しながらリン酸ナトリウム 2.57 g を室温にて溶解し、塩化カルシウム 1.49 g を加えて 30 分反応を維持した。30 分後、析出した TGP を遠心分離にて未反応のリン酸ナトリウムあるいは塩化カルシウム、そして、副生した塩化ナトリウムと、分離し、乾燥した。1.05 g の TGP が得られた。生成した TGP をコーンターカウンターにて粒度を測定したところ

03

通常トナーにあつては $5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の粒径が要求されるが、一般に TGP を分散剤とする場合 $1.0 \mu\text{m}$ 以下の粒径のものは得られ難く、前記公報では平均粒径 $1.4 \mu\text{m}$ のトナーを得ているが、本発明では実施例でも示すように $0.53 \mu\text{m}$ という微細粒径のトナーが得られた。

次に、本発明を実施例及び比較例により説明する。

実施例 1

500 ml のビーカーに水 200 ml をとり、ホモミキサー（特殊機化工業社製）にて 160 r.p.m 攪拌しながらリン酸ナトリウム 5.14 g 、塩化カルシウム 2.98 g 、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.0126 g を加え、続けざまにあらかじめ混合しているトナー組成物（カーボンブラック〔R-400R（キャボット製）〕10部、ステレン70部、nブチルメタクリレート30部、S-31（オリエント化学社製）2部、AIBN 2部）70g 添加し、回転数 6000 r.p.m 、30秒トナー組成物を

04

$0.09 \mu\text{m}$ であつた。

比較例 1

まず実施例 1 と同様なトナー組成物を調製した。 500 ml のビーカーに水 200 ml をとり太平化学社製の TGP（粒径 $0.35 \mu\text{m}$ ）を 2.1 g 、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを 0.0126 g を加え、分散媒とした。この分散媒にトナー組成物を 70 g 添加し実施例 1 と同様な分散及び懸濁重合を行なつた。

得られたトナー粒径は $1.38 \mu\text{m}$ であつた。またトナー内部水分は 0.1% であつた。

特許出願人 昭和電工株式会社
代理人 弁理士 佐藤良博